

пропонована математична модель, яка описує руйнування бактеріальних агрегатів з утворенням окремих мікроорганізмів або агрегатів меншого розміру.

**Список літератури:** **1.** *Chu C. P.* Weak ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids / [C. P. Chu, D. J. Lee, B. V. Chang, C. S. You, J. H. Tay]. – Wat. Res. – 2002. – 36 (11). – P. 2681 – 2688. **2.** *Chu C.P.* Observation on changes in ultrasonically treated waste activated sludge / [C. P. Chu, B. V. Chang, G. S. Liao, D. S. Jean, D. J. Lee]. – Wat. Res. – 2001. – 35 (4). – P. 1038 – 1046. **3.** *Hogan F.* Ultrasonics Sludge treatment for enhanced anaerobic digestion / [F. Hogan, S. Mormedi, Clark P., M. Crane]. – Water Sci. Tech. 2004. – 50 (9). – P. 25 – 32. **4.** Fifth International Symposium on Cavitation., 1 – 4 November. 2003. – P. 5 – 12. **5.** *Wang X. K.* Sonochemical Degradation Kinetics of Methyl Violet in Aqueous Solutions / Xi Kui Wang, Guan Hong Chen, Wei Lin Guo // Molecules. – 2003. – № 8. – P. 40 – 44.

*Надійшла до редколегії 06.06.09*

УДК 541.138

**Б.І. БАЙРАЧНИЙ**, докт. техн. наук; **Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук;  
**І.О. АФОНІНА, Г.М. ЩІЧКА, Т.В. ОРЄХОВА**; НТУ “ХПІ”, Харків

## **ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА ПОЛІАНІЛІН-ПАЛАДІЙ**

Запропоновано використання метода електрохімічної полімеризації для формування електропровідникових плівок поліаніліну на різних підкладках і в електролітах, а також досліджена можливість диспергування паладію в полімерну матрицю. Досліджена електрохімічна поведінка Pd-Пан-систем (Пан – поліанілін), які синтезуються при електроосадженні паладію на Пан-ГрБ-електрод (ГрБ – графітизований бутилкаучук).

The use of method of electrochemical polymerization for forming of electroconducting films of polyaniline on different electrodes and electrolytes is offered, and also possibility of dispersion of palladium in a polymeric matrix is explored. The electrochemical behavior of Pd-Pan-Systems (Pan – polyaniline), formed by electrodeposition of palladium on Pan-GRB-electrode is explored (GRB – grafitizing butyl rubber).

Проблема пошуку нових ефективних та дешевих електродних матеріалів для проведення електрокаталітичних реакцій залишається актуальною і досі. Одним із перспективних способів впливу на електрокаталітичну активність металевих електродів являється модифікація їхньої поверхні органічними по-

лімерами. В останній час значно підвищився інтерес до електрохімії провідникових полімерів, зокрема, поліаніліну (Пан). Це зумовлено наявністю у них комплексу фізико-хімічних властивостей, обумовлюючих широкі можливості їх практичного застосування. Так Пан використовують для створення дисплеїв, хімічних джерел струму, паливних елементів, конденсаторів, електрохімічних сенсорів. Великі перспективи відкриває застосування полімерних плівок як матриці для класичних електрокаталізаторів – металів платинової групи. Створення таких систем істотно розширює круг електродних процесів, в яких використання полімерів може виявитися ефективним.

В даній роботі запропоновано використання метода електрохімічної полімеризації для формування на різних підкладках електропровідникових плівок поліаніліну, а також досліджена можливість диспергування паладію в полімерну матрицю.

При синтезі поліаніліну в якості підкладки використовували титан, платину, графітизований бутылкаучук (ГрБ) і нержавіючу сталь (рис. 1).

Як видно з рис. 1 природа матеріалу підкладки практично не впливає на синтез і властивості провідникових полімерних плівок при їх нанометрових товщинах. Виключенням можуть бути метали, які мають на поверхні оксидні плівки (титан). При розгортці потенціалу в анодному напрямку на титані утворюється оксидна плівка, яка сприяє утворенню великого опору, що перешкоджає синтезу полімера. При використанні нержавіючої сталі ПАН синтезувався, але сама підкладка трохи підрозчинялась і не було можливості простежити за кількістю синтезованого поліаніліну. На платині синтезувалась тоненька плівка, за той же час на ГрБ отримали більш глобулярну за структурою плівку. Це і обумовило вибір матеріалу підкладки для електрохімічної полімеризації аніліну.

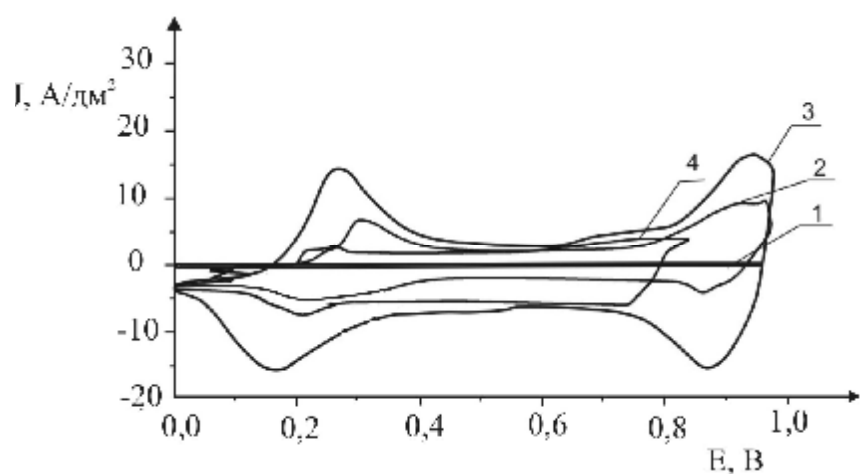


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми електросинтезу Пан, отримані у розчині  $0,1\text{M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$  протягом 60 хв на різних підкладках:

1 – титан; 2 – платина; 3 – графітизований бутылкаучук;  
4 – нержавіюча сталь.

товщинах. Виключенням можуть бути метали, які мають на поверхні оксидні плівки (титан). При розгортці потенціалу в анодному напрямку на титані утворюється оксидна плівка, яка сприяє утворенню великого опору, що перешкоджає синтезу полімера. При використанні нержавіючої сталі ПАН синтезувався, але сама підкладка трохи підрозчинялась і не було можливості простежити за кількістю синтезованого поліаніліну. На платині синтезувалась тоненька плівка, за той же час на ГрБ отримали більш глобулярну за структурою плівку. Це і обумовило вибір матеріалу підкладки для електрохімічної полімеризації аніліну.

Процес формування плівок «чутливий» до складу розчину, тому для отримання результатів бажано проводити синтез у трьохелектродній комірці з розділеним анодним і катодним просторами.

Синтез ПАН проводили у трьох електролітах: хлоридній, хлорній та сульфатній кислотах (рис. 2).

У присутності аніонів  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  формувалися щільні плівки з відсутністю крупних пор. У присутності аніонів  $\text{SO}_4^{2-}$  отримувалися плівки з грануля-

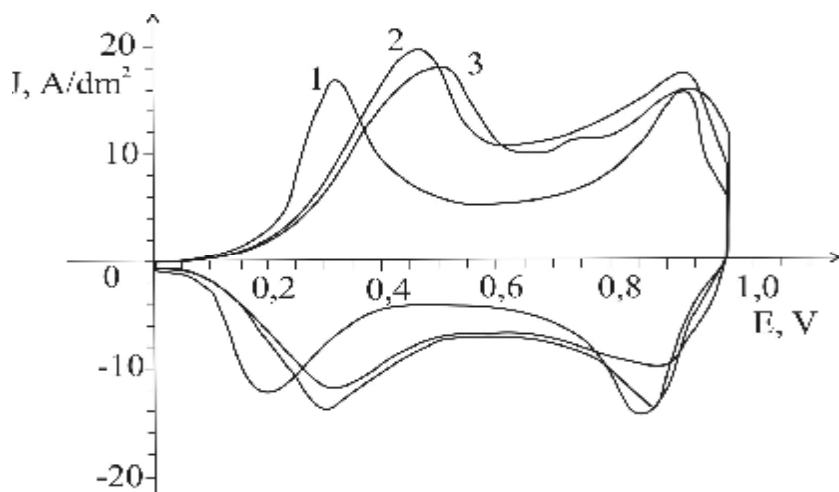


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми електросинтезу ПАН, отримані в різних розчинах:  
1 – 1 М  $\text{HClO}_4$ , 2 – 1 М  $\text{HCl}$ , 3 – 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

рною пористою структурою. Тому для подальших досліджень використовували розчин сульфатної кислоти, так як у цьому розчині синтезувалися плівки з розвиненою поверхнею, що відповідає вимогам каталітично активного електроду.

Одним із способів одержання електрокаталітично активних ма-

теріалів являється диспергування мікрочастинок металів платинової групи в полімерні матриці. Відомо, що каталітичні властивості платинового металу та полімерної плівки підвищується при включенні паладію у ПАН. Були використані 2 способи введення паладію у полімерну матрицю. У першому способі паладій вводили у склад розчину (система ГрБ-ПАН+Pd). При реверсі потенціалу в область як анодних, так і катодних потенціалів на поверхні електроду відбувався синтез поліанілінового покриття. При реверсі потенціалу в катодну область іони паладію в об'ємі полімеру відновлювалися до високодиспергованого металу, в анодній області підрозчинялись в певному діапазоні потенціалів. Товщини плівок складали 250 – 300 нм при вмісті  $\sim 25$   $\text{мкг/см}^2$  паладію.

Другий спосіб представляв собою двустадійний метод синтезу каталітично активної поверхні (система ГрБ-ПАН, Pd). Попередньо синтезували поліанілінову плівку на поверхні ГрБ із сульфатнокислого розчину аніліну і тільки потім осаджали паладій на вже сформовану полімерну матрицю.

В обох випадках товщину плівки регулювали шляхом зміни кількості циклів поляризації електроду. Оцінка товщини плівки здійснювалась по кількості електрики, яка пішла на окиснення Пан.

Електрокаталітичні властивості отриманих модифікованих електродів досліджувались на прикладі електроокислення метанової кислоти.

Із експериментальних даних встановлено (рис. 3.), що питома електрокаталітична активність ПАН-Pd-електродів незалежно від способу отримання помітно вища, ніж на платині. Найбільш сильно це виражено для системи ГрБ-ПАН,Pd одержаної осадженням металу на попередньо синтезовану плівку полімера (кр. 1 і 2 рис. 3). Останнє можна пояснити більш рівномірним розподілом частинок металу по поверхні полімеру.

Як видно з рис. 3, кут нахилу поляризаційних кривих практично не залежить від методу отримання ПАН-Pd-електродів та складає 100 – 130 мВ. Цей результат може служити підтвердженням того, що частини осаду у плівці знаходяться у контакті з підкладкою та падіння потенціалу у плівці практично відсутнє, а більша швидкість окиснення метанової кислоти на електродах ГрБ-ПАН,Pd свідчить про каталітичну активність синтезованого електроду.

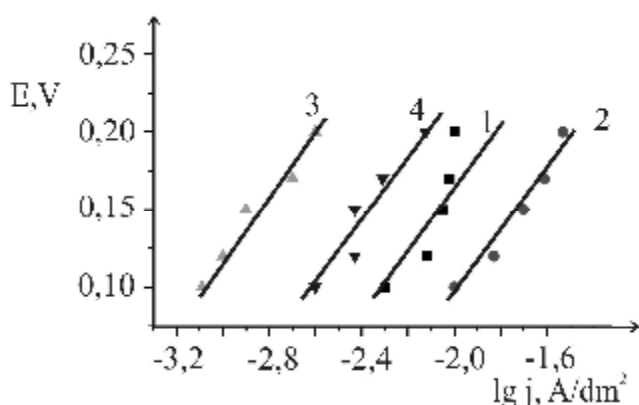


Рис. 3. Стаціонарні залежності електроокислення метанової кислоти отримані у розчині

0,5 М НСООН+0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на електродах:

1 – система ГрБ-ПАН, Pd (t = 30 хв);

2 – система ГрБ-ПАН, Pd (t = 60 хв);

3 – Pt; 4 – система ГрБ-ПАН+Pd

Можна допустити, що процес електроокислення НСООН протікає по механізму дегідрування, запропонованому в [4] для області потенціалів адсорбції водню.

Таким чином, було встановлено, що природа матеріалу підкладки практично не впливає на синтез і властивості провідникових полімерних плівок. Електросинтез поліаніліну доцільніше проводити на графітизованому бутилкаучуку в розчині сульфатної кислоти. Спосіб диспергування паладію в полімерну матрицю

впливає на її електрокаталітичну поведінку. Найбільшу каталітичну активність показує система ГрБ-ПАН, Pd одержана осадженням металу на попередньо синтезовану плівку полімера. Включення металу в матрицю провідникового полімеру створює оптимальні умови, при яких метал знаходиться в

високодисперсному стані, при цьому витрати благородного металу знижуються, а в якості токовідводів можна використовувати підкладки з неблагородних металів або вуглеродних матеріалів.

**Список литературы** 1. Байрачный Б. И. Электроосаждение полимера – полианилина из водных растворов / Б. И. Байрачный, А. В. Васильченко, Л. В. Ляшок // Электрохимия. – 1994. – № 5. – С. 694 – 696. 2. Андреев В. Н. Строение и свойства композитных электродов нафийон-полианилин-Rd / В. Н. Андреев, В. И. Золотаревский // Электрохимия. – 2005. – № 2. – С. 213 – 218. 3. Смолин А. В. Поведение при потенциалах  $\alpha$ -фазы Rd-частиц, включенных в поливинилпиридиновую пленку / А. В. Смолин, Ю. М. Максимов, Б. И. Подловченко // Электрохимия. – 1995. – № 6. – С. 571 – 576.

*Поступила в редколлегию 3.06.09*

УДК 541.135

**А.И. ПИЛИПЕНКО, Е.К. ЛЕБЕДЬ,**  
**А.П. ПОСПЕЛОВ,** канд. техн. наук,  
**Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ,** канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
**Г.В. КАМАРЧУК,** канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ НАНУ, г. Харьков

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОЧЕЧНЫХ КОНТАКТОВ В ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Запропоновано новий спосіб одержання крапкових контактів, які можуть бути використані для вивчення квантових ефектів провідності шляхом аналізу більших масивів резистометричних даних, а також в аналітичній техніці для виготовлення чутливих елементів точечно-контактних газових сенсорів при виявленні й визначенні ряду донорних й акцепторних газів, зокрема  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ .

The new method of obtaining point contacts, which can be used for investigation of the conductance quantum effects by the analysis of the great files of resistivity data and also in the analytic technique for the producing of the sensing elements of point-contact gas sensors at the detection and definition of same donor and acceptor gases, in particular  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$  is proposed.

В последние годы наноструктурные материалы становятся предметом интереса все большего числа исследователей, благодаря своим особым свойствам [1]. Отдельное место среди наноструктур занимают точечные контакты, которые представляют собой структуры сверхмалого сечения, образующиеся при касании двух проводящих электродов на малой площади [2]. Раз-